

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001222988 A**

(43) Date of publication of application: **17.08.01**

(51) Int. Cl.

H01M 2/16
H01M 10/40

(21) Application number: **2000030283**

(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(22) Date of filing: **08.02.00**

(72) Inventor: **OMICHI TAKAHIRO**

(54) **POLYMER MEMBRANE CARRYING
ELECTROLYTE AND SECONDARY BATTERY
THEREWITH**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer membrane carrying electrolyte applicable to a lithium or a lithium ion secondary battery with good surface adaptability on the electrode.

SOLUTION: The polymer membrane carrying electrolyte and the secondary battery using the said membrane are composed of the composite matrix film and non-aqueous

electrolyte, of which structure is constructed with both the matrix film of thermoplastic resin (A) having wetting and swelling property in the non-aqueous electrolyte with a melting point of 130°C or more and the matrix film of resin (B) having wetting and swelling property in the non-aqueous electrolyte with a tacking force of 10 KN/m² or more in the wetting and swelling state. The polymer membrane carrying electrolyte is good in the adhesive property with the electrode and further has excellent mechanical properties and practically high conductivity.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-222988

(P2001-222988A)

(43)公開日 平成13年8月17日(2001.8.17)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト*(参考)

H 0 1 M 2/16
10/40

H 0 1 M 2/16
10/40

L 5 H 0 2 1
Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-30283(P2000-30283)

(22)出願日 平成12年2月8日(2000.2.8)

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 大道 高弘

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
会社岩国研究センター内

(74)代理人 100077263

弁理士 前田 純博

Fターム(参考) 5H021 BB12 CC04 EE02 EE10 HH00
HH03 HH06

5H029 AJ06 AJ11 AJ15 AK03 AL06
AL07 AM03 AM04 AM05 AM07
CJ22 CJ23 DJ04 EJ12 HJ00
HJ04

(54)【発明の名称】 電解液担持ポリマー膜及びそれを用いた二次電池

(57)【要約】

【課題】 リチウムおよびリチウムイオン二次電池に適用可能な、電極との界面接合性が良好な、電解液担持ポリマー膜を提供する。

【解決手段】 非水電解液に湿潤・膨潤する融点が130℃以上の熱可塑性樹脂(A)マトリックス薄膜の両面が、非水電解液に湿潤・膨潤し且つその湿潤・膨潤状態で10KN/m²以上のタック力を示す樹脂(B)マトリックス薄膜により覆われた構造を有する複合マトリックス薄膜と非水電解液とからなる電解液担持ポリマー膜お並びそれを用いた二次電池。

【効果】 本発明の電解液担持ポリマー膜は、電極との接着性が良好で、しかも優れた機械特性と実用的な高い伝導度を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水電解液に湿潤・膨潤する融点が130℃以上の熱可塑性樹脂（A）マトリックス薄膜の両面が、非水電解液に湿潤・膨潤し且つその湿潤・膨潤状態で10KN/m²以上のタック力を示す樹脂（B）マトリックス薄膜により覆われた構造を有する複合マトリックス薄膜と非水電解液とからなる電解液担持ポリマー膜。

【請求項2】 該熱可塑性樹脂（A）および該樹脂（B）の少なくとも一方がポリ弗化ビニリデン系樹脂であることを特徴とする請求項1記載の電解液担持ポリマー膜。

【請求項3】 該電解液担持ポリマー膜が、多孔質補強部材に含浸一体化されていることを特徴とする請求項1または2記載の電解液担持ポリマー膜。

【請求項4】 該多孔質補強部材が、厚さ10から50μmで、突刺強度3g/μm以上、透気度10sec/100cc・in²以下の薄膜であることを特徴とする請求項3記載の電解液担持ポリマー膜。

【請求項5】 請求項1～4記載の電解液担持ポリマー膜が、非水電解液を保持した、リチウムイオンを吸蔵放出する正極材料を有してなる正極と、該非水電解液を保持した、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質負極材料を有してなる負極との間に配置され、該正極と該電解液担持ポリマー膜、及び該負極と該電解液担持ポリマー膜の各々が接着していることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムおよびリチウムイオン二次電池に適用可能な、電極との界面接合性が良好な、電解液担持ポリマー膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の発達にともない、小型・軽量、かつエネルギー密度が高く繰り返しの充電回数が多き二次電池の開発が望まれている。この種の電池として水溶液電解液でなく非水電解液を使用するリチウムおよびリチウムイオン二次電池が注目されている。リチウムおよびリチウム合金を負極として用いる溶液型のリチウム二次電池の場合、充放電の繰り返しのに伴い負極上に糸状のリチウム結晶体（デンドライト）が生じ短絡等を起こし易い。そのため、それを抑制し、しかもセパレータとしての特性を有する固体状のポリマー電解質の開発が望まれている。また、リチウム二次電池のデンドライトの問題を解消し商品化されたリチウムイオン二次電池においては、電極の短絡防止に用いているセパレータ自身の電解液の保持力が、必ずしも十分でない。そのため、電解液の液漏れを起こし易いことから、外装として金属缶の使用が不可欠となっている。これにより、電池の製造コストが高くなるだけでなく、電池の軽量化も十分にできない状況にある。そこで、リチウムイオン二次

電池においても電解液の液漏れをなくし、電池の軽量化を目指す観点から、セパレータとしての機能も有する安全性の高いポリマー電解質の開発が望まれている。

【0003】 この様な背景から、高いイオン伝導度と安全性を両立させたポリマー電解質系の検討が精力的に行われている。具体的には、真性ポリマー電解質に液体成分（溶媒もしくは可塑剤）を添加したいわゆるゲル電解質膜と称されるものが精力的に検討されている。この系の場合、ゲル電解質膜のイオン伝導度は含有する液体成分の量に依存しており、かなりの量の液体成分を含有させることにより、実用的に十分と考えられる10⁻³S/cm以上のイオン伝導度を示す系がいくつか報告されるようになっている。しかし、これらの系のほとんどは、液体成分の添加に伴い膜の力学的特性が急激に損なわれ、固体電解質が本来持つべきセパレータとしての安全機能が消失したものとなっていた。このような状況のもと、米国特許第5,296,318号明細書および5,418,091号明細書には、ゲル電解質膜の機械特性とイオン伝導度が両立するとされる系が記載されている。これは、弗化ビニリデンに対しヘキサフロロプロピレン（HFP）8～25重量%を共重合したポリマーをゲル電解質膜に利用したものである。しかし、この系ですら、そのイオン伝導度は必ずしも十分でなく、その伝導度を向上させるために可塑剤（非水電解液）を多量に添加すると、電解質膜の機械強度が大幅に低下する。そのため、この膜をロールで取り扱う際に張力をかけると、容易に変形・破損したり、電極と積層した場合にわずかな圧力で押しつぶされ短絡するなどの問題があり、電池の製造プロセスを考慮した場合、十分な機械的特性を有しているとは言い難かった。

【0004】 また、米国特許第5,470,357号明細書には、前記の弗化ビニリデン共重合体を用いたポリマー電池の製造法が記載されている。これは、電解質膜（セパレータ）に使用するのと同じ弗化ビニリデン共重合体をバインダーとして使用し、可塑剤の入った正極および負極を製膜し、これと可塑剤の入った前記の弗化ビニリデン共重合体膜を正極／弗化ビニリデン共重合体膜／負極の順に積層し、熱圧着することで電池エレメントを作成後、可塑剤を抽出し電解液と置換することで活性化する技術である。この技術は可塑剤存在下で熱圧着することで、良好な界面接合を実現している点が特徴であるが、その反面、後に続く可塑剤抽出および活性化工程が必要であり、工業的には好ましいプロセスとは言い難いものであった。一方、溶液型のリチウムイオン二次電池に利用されている微細孔を有するポリオレフィンセパレータの表裏にイオン伝導性ポリマーからなる接着層を設け、正極および負極との界面接着（接合）を実現させる技術も幾つか検討されている（例えば、特開平9-22726号公報、特開平10-177865号公報、特開平10-275633号公報など）。しかし、この技術の場合、非水電解液に対して膨潤性を示さないポリオレフィン微多孔膜を使用している

ため、電解液の保持性が十分でなく、フィルム外装型の電池に適用した場合、液漏れを起こし易い等の問題点を有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、実用的に十分な高いイオン伝導度、そして優れた機械特性を示す、液漏れの心配がなく電解液保持性の良好な、および／または電極との接着性のよい、リチウムイオン二次電池等の電気化学素子に適用可能な電解液担持ポリマー膜を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決すべく鋭意検討を加えた結果、膜の表裏層に電極との接着性が良好なゲル状のマトリックス薄膜を設け、その内部に機械特性を担うゲル状のマトリックス薄膜を設け機能分離された複合マトリックス薄膜を用いることで、本課題を解決できることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は、非水電解液に湿潤・膨潤する融点が130℃以上の熱可塑性樹脂(A)マトリックス薄膜の両面が、非水電解液に湿潤・膨潤し且つその湿潤・膨潤状態で10KN/m²以上のタック力を示す樹脂(B)マトリックス薄膜により覆われた構造を有する複合マトリックス薄膜と非水電解液とからなる電解液担持ポリマー膜、およびかかる電解液担持ポリマー膜が、非水電解液を保持した、該電解液由来の金属イオンを吸蔵放出する正極材料を有してなる正極と、該非水電解液を保持した、該電解液由来の該金属イオンを吸蔵放出する炭素質負極材料を有してなる負極との間に配置され、該正極と該電解液担持ポリマー膜、及び該負極と該電解液担持ポリマー膜の各々が接着していることを特徴とする二次電池である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の電解液担持ポリマー膜において、熱可塑性樹脂(A)としては、非水電解液に湿潤・膨潤する融点が130℃以上の熱可塑性樹脂が使用される。非水電解液に対し湿潤・膨潤する機能がない場合は、非水電解液を含浸させてもマトリックスがゲル化することができず、電池を組み立てた際の液漏れ等の観点から好ましくない。また、融点が130℃未満の樹脂を用いた場合は、非水電解液を含浸させた際に融点降下によりマトリックスの耐熱性が低下し好ましくなくなる。かかる熱可塑性樹脂(A)としては、前記の特性を満足していれば特に限定されるものではないが、電池として使用する際の酸化・還元安定性等の観点から、ポリ弗化ビニリデン系の樹脂が特に好適に用いられる。かかるポリ弗化ビニリデン系樹脂の融点はほぼ共重合成分の共重合分率にほぼ依存する傾向があり、130℃以上の融点を実現するためには、弗化ビニリデン分率が93モル%以上が好ましい。

【0008】また、共重合成分は特に限定されるもので

はないが、例えばテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、3, 3, 3, -トリフルオロプロピレン、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、ヘキサフルオロアセトン等の含フッ素モノマーの他、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、メチルビニルエーテル、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、アクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリル酸リチウム、メタクリル酸リチウム、ビニレンカーボネート等を挙げることができる。これらは単独で用いても2成分以上を混合して用いても構わない。この共重合体は、一般的に行われているラジカル重合法により合成することができる。具体的には、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、バルク重合法等の何れの手法によっても重合が可能である。重合開始剤としては、例えば、ジ-n-プロピルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシド、ヘプタフルオロブチルパーオキシド等の過酸化化合物や、アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等を挙げることができる。

【0009】また、かかる熱可塑性樹脂(A)は耐熱性を考慮し、必要に応じて架橋処理を実施することも可能である。架橋法は特に限定されるものではないが、例えばポリ弗化ビニリデン系樹脂を用いる場合は、電子線等の照射による物理架橋法の他、フッ素系ゴムの架橋法として良く知られているパーオキシド架橋法、更にはポリ弗化ビニリデンに反応性部位を持つモノマーを共重合することで、化学的に架橋を実施することも可能である。次に電極との接着を担う樹脂(B)について説明する。かかる樹脂(B)としては、非水電解液に湿潤・膨潤し且つその湿潤・膨潤状態で10KN/m²以上のタック力を示す樹脂が用いられる。

【0010】該樹脂(B)マトリックス薄膜の役割は、イオン伝導性を保持しつつ、熱可塑性樹脂(A)と非水電解液とからなるマトリックス薄膜と電極とを接着させることである。従って、イオン伝導機能と接着剤機能の両者を持つ必要がある。イオン伝導性の観点からは、非水電解液への膨潤度が高い方が好ましく、また、接着の観点からは表面濡れ特性を考慮すると弾性率が低いほど好ましい。かかる観点から考慮すると、非水電解液に膨潤し易く、しかもその状態で弾性的な軟らかい樹脂が好ましい。特に、非水電解液に対し膨潤することは、融点降下および可塑化効果により室温付近での弾性率が急激に低下し接着が容易になるだけでなく、イオン伝導性の面でも好ましい。また、その膨潤状態での接着力はタック力で代用でき、このタック力が10KN/m²以上の樹脂が好ましい。この値が10KN/m²未満の樹脂を用いた場合は、電極との十分な接合を実施できず好ましくない。ここで、タック力は以下のブローブタック法で測定した。

【0011】装置としてレスカ社タックネステスターを

用い、プローブ先端にも被測定電解液担持ポリマー膜を取り付け、電解液担持状態のポリマー膜同士のタック力を室温(25℃)にて以下の条件で測定した。

【0012】Immersion Speed;30mm/min. Test Speed;600mm/min. Preload;-100gf Press Time;1sec.この時観測される σ - τ 値をタック力とした。また、この際の非水電解液の含浸担持能(膨潤度)は樹脂(B)100重量部に対し100重量部以上が好ましい。担持能が100重量部未満になると樹脂(B)マトリックス薄膜のイオン伝導性が不十分となり良好な電池特性が得られ難くなる。また、この接着層のイオン伝導性を向上させるために、接着層部分を多孔構造としても構わない。かかる樹脂(B)は上記の特性を満足していれば特に限定されるものではないが、電気化学的な酸化・還元安定性を考慮するとポリ弗化ビニリデン系の樹脂が好適に用いられる。熱可塑性樹脂(A)のところで説明したように、ポリ弗化ビニリデン系の樹脂の融点および結晶性は共重合成分の共重合分率にほぼ依存している。実際のところ、弗化ビニリデンの分率が93モル%未満の樹脂を採用しないと電解液膨潤状態で10KN/m²以上のタック力を発現することが困難となる。また、かかる共重合成分および合成法としては、熱可塑性樹脂(A)のところで説明したモノマーおよび手法を採用することができる。また、樹脂(B)には必要に応じ他のイオン伝導性樹脂をブレンド混合しても構わない。ブレンドするイオン伝導性樹脂としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等のエーテル系ポリマーや、ポリカーボネート、ポリエステル等を挙げることができる。

【0013】次に、複合マトリックス薄膜の膜厚について説明する。かかる複合マトリックス薄膜の膜厚は特に限定されるものではないが、10~150 μ m、好ましくは15~80 μ mの範囲が好適である。膜厚が10 μ m未満ではマトリックス膜のセパレータとしての機械特性が十分でなくなり好ましくない。また、膜厚が150 μ mを超えると電池の体積容量が低下し好ましくない。また、電極との接着を担う樹脂(B)マトリックス薄膜の厚さとしては0.5~10 μ m、好ましくは1~5 μ mの範囲が好適である。複合マトリックス薄膜における樹脂(B)マトリックス薄膜の相対的厚さが大きくなると、電極との接着性は良好になるが、複合マトリックス薄膜の機械特性及び耐熱性が損なわれ好ましくなくなる。また、本発明の複合マトリックス薄膜においては、電極との接着を担う樹脂(B)マトリックス薄膜と機械特性を担う熱可塑性樹脂(A)マトリックス薄膜との間に必ずしも明瞭な界面がある必要性はなく、樹脂(B)マトリックス薄膜と熱可塑性樹脂(A)マトリックス薄膜との混合領域を介し樹脂(B)マトリックス薄膜と熱可塑性樹脂(A)マトリックス薄膜が分離されていても構わない。

【0014】本発明の電解液担持ポリマー膜は、該複合

マトリックス薄膜が非水電解液を含浸・担持することにより形成される。その際の非水電解液の担持量としては、マトリックス樹脂100重量部に対して非水電解液が100~400重量部が好ましい。非水電解液量が100重量部未満の場合は、膜のイオン伝導度が十分でなくなりがちで好ましくなくなる。また、非水電解液量が400重量部よりも多くなると、膜の機械強度が十分でなくなりがちで好ましくなくなる。より好適には、150~350重量部の範囲が採用される。

【0015】本発明に用いる非水電解液は、特に限定されるものではないが、非水溶媒にリチウム塩を溶解した非水電解液が一般的に利用できる。具体的なりチウム塩としては、ホウ四弗化リチウム(LiBF₄)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六弗化リン酸リチウム(LiPF₆)、六弗化砒素リチウム(LiAsF₆)、トリフロロスルホン酸リチウム(CF₃SO₃Li)、リチウムパーフロロメチルスルフォニルイミド[LiN(CF₃SO₂)₂]およびリチウムパーフロロエチルスルフォニルイミド[LiN(C₂F₅SO₂)₂]等を用いることができる。また、そのリチウム塩の濃度としては、0.2から2M(モル/l)の範囲が好適に用いられる。

【0016】また、これらリチウム塩を溶解する非水溶媒としては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)、スルフォラン、アセトニトリル等の単独溶媒や、これらを2種類以上を混合した混合溶媒も採用できる。特に、PC、EC、 γ -BL、DMC、DEC、MECおよびDMEから選ばれる少なくとも1種以上の溶媒が好適に用いられる。また、本発明の電解液担持ポリマー膜は、多孔質補強部材に含浸一体化させることで、さらに機械的特性を向上できる点も特徴である。ここで、用いる多孔質補強部材としては、平均膜厚が50 μ m以下、好ましくは10から40 μ mで、突刺し強度が3g/ μ m以上、好ましくは5g/ μ m以上で、かつ透気度が10sec/100cc・in²以下、好ましくは5sec/100cc・in²以下の高強度・高透気度薄膜が好適に用いられる。平均膜厚が50 μ m超になれば、高強度の補強部材を得ることは容易となるが、得られる複合化された電解液担持ポリマー膜の膜厚が厚くなり、電池として組み上げた際の体積エネルギー密度を低下させる。

【0017】本発明の多孔質補強部材の突刺し強度としては、3g/ μ m以上のものが好適に用いられる。これに満たない低い突刺し強度のものをを用いた場合は、電解液担持ポリマー膜と複合化した後でも十分な突刺し強度を実現することが困難となり、電池として組み上げた際の安全性(短絡防止特性)が低下しがちである。ここで突刺し強度は以下の条件で測定した値を意味する。例えば薄膜状の多孔質補強部材を11.3mm ϕ の固定枠にセット

し、先端部半径0.5mmの針を膜の中央に垂直に突き立て、50mm/分の一定速度で針を押し込み、膜に穴が開いた時の針にかかっている力を補強部材の平均膜厚で規格化した値である。

【0018】また、本発明の多孔質補強部材の透気度は、ガーレー法(100ccの空気が1in²の面積を2.3cmHgの圧力で透過するに要する時間)により測定した値を示している。本発明の多孔質補強部材としては、この値が、10sec/100cc・in²以下好ましく5sec/100cc・in²以下の高い透気度を示すものが好適に用いられる。この値が、10sec/100cc・in²よりも大きく透気度が低い場合、工業的に最も有利と考えられるポリマー溶液からの含浸・塗工法によるポリマー膜の複合化が困難となるとともに、複合化した電解液担持ポリマー膜のイオン伝導度も十分に高めることが困難になりがちである。多孔質補強部材を形成する材料は電解液に対し非膨潤性で強度のある材料であれば特に限定されるものではないが、高強度で耐熱性のあるものが特に好適である。そのような材料の代表としては例えば、芳香族ポリアミドいわゆるアラミド樹脂が挙げられる。芳香族ポリアミド重合体の分子構造としては、メタ系、パラ系を問わず本発明に利用可能である。ここでメタ系とは、m-フェニレンイソフタルアミドを主たる構成単位とする全芳香族ポリアミドが代表的なものとして挙げられ、パラ系とは、p-フェニレンテレフタルアミドを主たる構成単位とする全芳香族ポリアミドが代表的なものとして挙げられる。これらは混合したものでも良い。

【0019】かかる特性を満足する多孔質補強部材の形状としては、前記重合体の繊維からなる不織布、織物、あるいは、その繊維の隙間に該重合体の合成バルブが分散する通気性のある紙様のシート、あるいは、前記樹脂からなる孔が多数開いた通気性のあるフィルム等を挙げることができる。前記した好適な特性を満足しておれば、これらの内どの形状のものも本発明に利用することが可能であるが、透気度を考慮した場合、不織布状のシートが最も好適に用いられる。その目付け量としては、6～35g/m²好ましくは8～30g/m²の範囲が好適に用いられる。目付け量が6g/m²未満の場合、透気度の高い支持体を得るのは容易となるが、突刺し強度として3g/μm以上のものを得ることが困難となり、結果的に短絡防止強度の優れた電解液担持ポリマー膜を得ることが難しくなる。一方、目付け量が35g/m²よりも多くなると、突刺し強度を満足することは容易となるが、平均膜厚50μm以下で多孔質支持体を得ることが困難となる。また、無理に密度を上げ薄膜化すると、透気度が低下したりマクミラン数が増加したりして、結果的にイオン伝導度の高い電解液担持ポリマー膜を得ることが困難になる。

【0020】また本発明の多孔質補強部材と複合化した電解液担持ポリマー膜においては、その膜内部に完全に

多孔質補強部材が包埋し、膜表面が該フッ素樹脂で覆われていることが特に好適である。複合膜表面がフッ素樹脂で完全に覆われておらず、多孔質補強部材が露出している部分があると、正極及び負極とラミネーションを実施する際に良好な界面接合を遂行することが困難となりがちである。従って電解液担持ポリマー膜の厚さ(a)と多孔質補強部材の厚さ(b)との比(a/b)は一般に1～3、好ましくは1.05～2.0である。電解液担持ポリマー膜が多孔質補強部材の膜厚より薄い場合、部分的に多孔質補強部材が露出した部分ができるとともに、正極および負極の表面凹凸を電解液担持ポリマー膜の表面を覆ったゲル状の電解液担持ポリマーで吸収しにくくなり、結果的に良好な界面接合を遂行することが困難となりがちである。また、電解液担持ポリマー膜の膜厚が多孔質補強部材の膜厚より著しく厚い場合は、電池の体積エネルギー密度を低下させることとなりがちである。

【0021】次に本発明の電解液担持ポリマー膜の製造方法について説明する。本発明の電解液担持ポリマー膜の製造法は特に限定されるものではないが、例えば下記に示す方法を組み合わせ、2段階で実施することで表裏層が樹脂(B)マトリックス薄膜、内層が熱可塑性樹脂(A)マトリックス薄膜となっている電解液担持ポリマー膜を作製できる。

①溶融製膜法：樹脂と高沸点の非水電解液とを所定の割合で配合し、加熱溶融したドープを基材上に塗布・冷却することで非水電解液を担持したポリマー膜を直接製膜する方法。

②溶媒法：樹脂と非水電解液とを所定の割合で配合し、フッ素樹脂を溶解する低沸点の溶媒を添加しポリマーを溶解し、得られたドープを基材上に塗布後、低沸点溶媒を乾燥除去することで非水電解液を担持したポリマー膜を得る方法。

③抽出法：樹脂と可塑剤とを所定の割合で配合し、フッ素樹脂を溶解する低沸点の溶媒を添加しポリマーを溶解し、得られたドープを基材上に塗布後、低沸点溶媒を乾燥除去し、可塑剤入りのフィルムを作成後、可塑剤を抽出し非水電解液に置換し非水電解液を担持したポリマー膜とする方法。

④湿式製膜法：樹脂と水溶性の相分離剤(開孔剤)とを所定の割合で配合溶解し、得られたドープをTダイ等のスリット状のノズルから吐出後、凝固浴へ投入し膜の凝固を行ない、水洗・乾燥することで樹脂からなる多孔膜を製膜し、その多孔膜に非水電解液を含浸させ非水電解液を担持したポリマー膜とする方法。

次に本発明の二次電池について説明する。本発明の二次電池は、非水電解液を保持した、電解液由来の金属イオン(以下リチウムイオンで代表させる)を吸蔵放出する正極材料を有してなる正極と、非水電解液を保持した、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質負極材料を有して

なる負極とが、本発明の電解液担持ポリマー膜を介して接合されたポリマー二次電池である。以下各々について詳細に説明する。

【0023】（正極）本発明の正極は、代表的にはリチウムイオンを吸蔵放出する活物質と、非水電解液と、この電解液を保持し活物質を結着させるバインダーポリマーと、集電体とから構成されることができる。前記活物質としては、種々のリチウム含有酸化物やカルコゲン化合物を挙げることができる。リチウム含有酸化物としては、 LiCoO_2 などのリチウム含有コバルト酸化物、 LiNiO_2 などのリチウム含有ニッケル酸化物、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有マンガン複合酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウム含有非晶質五酸化バナジウムなどを挙げることができる。また、カルコゲン化合物としては、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどを挙げることができる。

【0024】非水電解液としては、前述した電解液担持ポリマー膜で説明したものと同様のものを用いることができる。非水電解液を保持し、活物質を結着させるバインダーポリマーとしては、ポリビニリデンフルオライド(PVdF)、弗化ビニリデン(VdF)とヘキサフロプロピレン(HFP)やパーフロロメチルビニルエーテル(PFMV)およびテトラフロロエチレン(TFE)との共重合体などのPVdF共重合体樹脂、ポリテトラフロロエチレン、フッ素系ゴムなどのフッ素系樹脂や、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、エチレンープロピレンターポリマーなどの炭化水素系ポリマーや、カルボキシメチルセルロース、ポリイミド樹脂などを用いることができるがこれに限定されるものではない。また、これらは単独で用いても、2種以上を混合し

【0025】バインダーポリマーの添加量は、活物質100重量部に対して3~30重量部の範囲が好ましい。バインダーが3重量部未満の場合、活物質をつなぎ止める十分な結着力が得られず好ましくない。また、それが30重量部より多くなると、正極における活物質密度が低下し、結果的に電池のエネルギー密度低下を引起し好ましくなくなる。集電体としては、酸化安定性の優れた材料が好適に用いられる。具体的には、アルミニウム、ステンレススチール、ニッケル、炭素などを挙げることができる。特に好適には、ホイル状のアルミニウムが用いられる。また、本発明の正極は、人造黒鉛、カーボンブラック(アセチレンブラック)、ニッケル粉末などを導電助材として含有しても構わない。

【0026】本発明の正極の製造法は特に限定されるものではないが、下記の方法などを採用することができる。

①活物質、バインダーポリマー、バインダーを溶解する揮発性溶媒を所定量混合溶解し、活物質のペーストを作製する。得られたペーストを集電体上に塗工後、揮発性

溶媒を乾燥除去し製膜する方法。

②活物質、バインダーポリマー、バインダーを溶解する水溶性の溶媒を所定量混合溶解し、活物質のペーストを作製する。得られたペーストを集電体上に塗工後、得られた塗膜を水系の凝固浴へ浸漬し、バインダーポリマーの凝固を行ない、ついで膜を水洗・乾燥し製膜する方法。

【0027】（負極）次に、本発明の負極について説明する。本発明の負極は、代表的にはリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質活物質と、非水電解液と、この電解液を保持し活物質を結着させるバインダーポリマーと、集電体とから構成されることができる。前記炭素質活物質としては、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、セルロースなどの有機高分子化合物を焼結したもの、コークスやピッチを焼結したもの、人造黒鉛や天然黒鉛に代表される炭素質材料を挙げることができる。非水電解液としては、前述した電解液担持ポリマー膜で説明したものと同様のものを用いることができる。非水電解液を保持し、活物質を結着させるバインダーポリマーとしては、前述した正極と同様のものを用いることができる。

【0028】バインダーポリマーの添加量は、活物質100重量部に対して3~30重量部の範囲が好ましい。バインダーが3重量部未満の場合、活物質をつなぎ止める十分な結着力が得られず好ましくない。また、それが30重量部より多くなると、負極における活物質密度が低下し、結果的に電池のエネルギー密度低下を引起し好ましくなくなる。集電体としては、還元安定性の優れた材料が好適に用いられる。具体的には、金属銅、ステンレススチール、ニッケル、炭素などを挙げることができる。特に好適には、ホイル状の金属銅が用いられる。また、本発明の負極は、人造黒鉛、カーボンブラック(アセチレンブラック)、ニッケル粉末などを導電助材として含有しても構わない。本発明の負極の製造法は特に限定されるものではないが、前述の正極で説明した方法と同様のものを採用することができる。

【0029】

【実施例】以下、本発明の内容を実施例を用い詳細に説明する。

【実施例1】

<熱可塑性樹脂(A)>熱可塑性樹脂(A)として弗化ビニリデン(VdF)に対しパーフロロメチルビニルエーテル(PFMV)を4.3モル%共重合した共重合体を用いた。DSCより求めたこの共重合体の融点は139℃であった。得られた共重合体に100重量部に対し、非水電解液として1M濃度の LiBF_4 を溶解したプロピレンカーボネート(PC)/エチレンカーボネート(EC)(1/1重量比)を200重量部添加し、次いで塗工溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を添加後50℃に加熱し溶解を行ない、ポリマー濃度12wt%の塗工用ドープを調製した。

【0030】多孔質補強部材として太さ0.9 d t e xのm-アラミド短繊維からなる目付量18g/m²の不織布状のシートを用いた。このシートの平均膜厚は35μm、突刺し強度は8.9g/μm、透気度は、0.02sec/100cc・in²であった。この補強部材に上記のドープを含浸・塗工後、40℃にて乾燥を行ない熱可塑性樹脂(A)マトリックス/補強材からなる電解液を担持したポリマー膜を作製した。得られたポリマー膜の膜厚は40μmであった。

＜樹脂(B)＞樹脂(B)としてVdFに対しPFMVを9.0モル%共重合した共重合体を用いた。DSCにより求めた共重合体の融点は102℃であった。次いで、上記の熱可塑性樹脂(A)と同様にして共重合体100重量部に対し非水電解液を200重量部含有するポリマー濃度10wt%の塗工用ドープを調製した。得られたドープに上記の熱可塑性樹脂(A)/補強材からなるポリマー膜を浸漬し引き上げ、次いで乾燥を行ない、熱可塑性樹脂(A)マトリックスの表裏に樹脂(B)マトリックス薄膜を設けた。この時の膜厚は44μmであり、熱可塑性樹脂(A)マトリックスの表裏に樹脂(B)マトリックスが2μm塗工されていることが分かった。

【0031】得られた電解液担持ポリマー膜を1cm×3cmの短冊に切り出し、テンシロンを用い引張り強度および破断伸び度を測定した。弾性率は900Mpa、破断応力は45Mpa、破断伸び度は50%であった。また、ブロータック法にて測定したタック力は17KN/m²であった。また、20mmφに切り出し、2枚のSUS電極に挟み、10KHzでの交流インピーダンスから伝導度を算出した。得られた伝導度は0.11mS/mであった。

【0032】＜電池作製＞

「正極」コバルト酸リチウム(LiCoO₂;関西触媒製)粉末85重量部とカーボンブラック5重量部とポリ弗化ビニリデン(PVdF)の乾燥重量が10重量部になるように、12wt%のPVdFのN-メチル-ピロリドン(NMP)溶液を用い、正極材ペーストを作製した。得られたペーストを厚さ20μmのアルミ箔上に塗布乾燥し、厚さ120μmの正極塗膜を作製した。

「負極」炭素質負極材としてメゾフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB;大阪瓦斯化学)粉末90重量部とPVdFの乾燥重量が10重量部になるように、12wt%のPVdFのNMP溶液を用い、負極材ペーストを作製した。得られたペーストを膜厚18μmの銅箔上に塗布乾燥し、厚さ125μmの負極塗膜を作製した。

【0033】「電池製造」正極および負極をそれぞれ3cm×6cmサイズに切り出し、それぞれの集電体にステンレスシート端子を取り付け、1MのLiBF₄を溶解したPC/EC(1/1/重量比)電解液に30分浸漬し、電極への電解液含浸を行なった。電解液担持ポリマー膜を3cm×6cmサイズに切り出し、正極、電解液担持ポリマー膜、負極

の順に重ね合せ、ダブルロールラミネータを用い、60℃で50cm/分の速度で熱圧着を実施した。正極と電解液担持ポリマー膜、及び負極と電解液担持ポリマー膜は良好に接着しており、180°剥離試験法により測定した剥離強度は、それぞれ33gf/cm、29gf/cmであった。ついで、そのエレメントをポリエチレン/アルミニウム/ポリエチレンテレフタレート積層シート(膜厚50μm)でラミネートしてシート状の電池を作製した。得られた電池について、1mA/cm²の電流密度での充放電を実施した。この際、充電は4.2Vまで実施し、放電は2.7Vでカットした。初回放電の電流効率は80%で、30回の繰り返しの充放電を行なっても殆ど特性劣化は認められなかった。また、その際の負極重量当たりの放電量は200mAh/gであった。

【0034】[比較例1]実施例1において接着機能を有する樹脂(B)薄膜を設けずに熱可塑性樹脂(A)マトリックス/補強材のみからなる電解液担持ポリマー膜を用いた。この膜のタック力は1.5KN/m²、伝導度は0.10mS/mであった。この膜を用い実施例1と同様にして60℃熱圧着により電池エレメントを作製したところ、電極と電解液担持ポリマー膜の接着が不十分で電池を作製することができなかった。

【0035】[実施例2]

＜製膜＞実施例1で用いた熱可塑性樹脂(A)および樹脂(B)を用い、以下の方法で電解液担持ポリマー膜を作製した。熱可塑性樹脂(A)をN、N-ジメチルアセトアミド(DMAc)と平均分子量400ポリプロピレングルコール(PPG400)の6/4(重量比)の混合溶媒に溶解し、ポリマー濃度15wt%の製膜用ドープを調製した。次いで、上記と同様の混合溶媒を用い、樹脂Bの12wt%ドープを調製した。先ず、実施例1で用いた補強部材を熱可塑性樹脂(A)ドープに浸漬後引き上げ、次いで樹脂(B)ドープに浸漬し引き上げ、次にこの膜をDMAcの40wt%水溶液に浸漬し、ポリマーの凝固を行なった。次いで膜を水洗・乾燥し補強部材に含有する積層フッ素樹脂多孔膜(ドライ膜)を製膜した。この膜の膜厚は50μm、また、SEM観察により測定した樹脂B薄膜の膜厚は1.5μmであった。このドライ膜を実施例1と同じ電解液に浸漬し、電解液を含浸・担持したポリマー膜を作製し、タック力、引張り特性およびイオン伝導度の測定を行なった。タック力は14KN/m²、弾性率は850Mpa、破断応力は48Mpa、破断伸び度は60%、伝導度は0.12mS/cmであった。

【0036】＜電池作製＞実施例1と同様にして正極/電解液担持ポリマー膜/負極の順に重ね、ダブルロールラミネータを用い60℃にて熱圧着した。得られたエレメントにおいては、正極と電解液担持ポリマー膜および負極と電解液担持ポリマー膜は良好に接着しており、それぞれの剥離強度は24gf/cm、27gf/cm

であった。このエレメントを用い、実施例1と同様にして電池を作製し、電池特性の評価を実施した。初回放電の電流効率は82%で、30回の繰り返しの充放電を行なっても殆ど特性劣化は認められなかった。また、その際の負極重量当たりの放電量は198mAh/gであった。

【0037】〔比較例2〕実施例2において接着機能を有する樹脂(B)薄膜を設けずに熱可塑性樹脂(A)マトリックス/補強材のみからなるフッ素樹脂多孔膜を用いた。この膜のタック力は0.5KN/m²、伝導度は0.10mS/mであった。この膜を用い実施例1と同様にして60℃にて電極との熱圧着を実施し電池エレメントを作製したところ、電極と多孔膜の接着が不十分で電池を作製することができなかった。

【0038】〔実施例3〕熱可塑性樹脂(A)としてVdFに対しヘキサフロプロピレン(HFP)を4.8モル%共重合したポリマー(融点140℃)、樹脂BとしてVdFに対しHFPを8.7モル%共重合したポリマー(融点101℃)を用いた以外は、実施例1と同様にして電解液担持ポリマー膜を作製した。得られた膜の膜厚は48μm、表裏の樹脂(B)薄膜の膜厚は2μmであった。また、タック力は20KN/m²、弾性率は840Mpa、破断応力は45Mpa、破断伸度は48%、伝導度は0.11mS/mであった。この電解液担持ポ

リマー膜を用い、実施例1と同様にして60℃にて熱圧着を行ない、電池エレメントを作製した。正極/電解液担持ポリマー膜及び負極/電解液担持ポリマー膜は良好に接着しており、各々の剥離強度はそれぞれ25gf/cm、23gf/cmであった。実施例1と同様に電池を作製し、その特性を評価したところ、初回放電の電流効率は80%で、30回の繰り返しの充放電を行なっても殆ど特性劣化は認められなかった。また、その際の負極重量当たりの放電量は200mAh/gであった。

10 【0039】〔比較例3〕実施例3において接着機能を有する樹脂(B)薄膜を設けずに熱可塑性樹脂(A)マトリックス/補強材のみからなる電解液担持ポリマー膜を用いた。この膜のタック力は0.3KN/m²、伝導度は0.10mS/mであった。この膜を用い実施例1と同様にして60℃熱圧着により電池エレメントを作製したところ、電極と電解液担持ポリマー膜の接着が不十分で電池を作製することができなかった。

【0040】

20 【発明の効果】以上詳述してきたように本発明によれば、電極との接着性が良好でしかも優れた機械特性と実用的な高い伝導度を示すリチウムイオン二次電池に適用可能な電解液担持ポリマー膜を提供することが可能となった。